

公開特許公報

特許願 (口) 後記なし
(2000円) 昭和49年2月15日

特許庁長官 斎藤英雄

1. 発明の名称 塩化ビニル系樹脂組成物

2. 特許請求の範囲に記載された発明の数

3. 発明者 住所 広島県大竹市西榮2丁目9 小島義名

氏名 幸子 芳春 (外3名)

4. 特許出願人 住所 東京都中央区京橋2丁目8番地

氏名 (名称) (603) 三菱レイヨン株式会社
代表者 金澤脩三

国籍

5. 代理人 住所 東京都港区芝平町13番地 静光虎ノ門ビル 室井

電話 504-0721

氏名 弁理士 (6579) 青木 朗 印 49-018323 (外 3名)



⑯特開昭 50-123764

⑯公開日 昭50(1975) 9.29

⑯特願昭 49-18323

⑯出願日 昭49(1974) 2.15

審査請求 未請求 (全12頁)

庁内整理番号 718845

6843 48

6692 48

6692 48

⑯日本分類

250C121.83

250C142.181

250A294

263E162.21

⑯Int.CI:

C08L 27/061

C08F265/06

(C08L 27/06

(C08L 33/12)

物。

3. 発明の詳細な説明

本発明は加工性の良好な塩化ビニル系樹脂組成物に関し、古くに詳しくは、塩化ビニル系樹脂を主としてポリメチルメタクリレートラテックスの存在下にステレンとアクリル酸エチルもしくはメタクリル酸エチルの混合物を重合して得た重合体をアニオン性界面活性剤で処理してなる二段重合物とからなる新規な塩化ビニル系樹脂組成物に関する。

ポリ塩化ビニルは良好な化学的物理的性質を有し、広く用いられているが、種々の意味で加工性が悪いという欠点がある。即ち、溶解粘度が高く、機動性が悪くかつ熱分解し易い為に成形加工領域が狭いばかりでなく、ゲル化速度が速く、ロールなどの混練操作等で速やかに粉体から均一な溶解物を得難く、溶解成形物の表面状態が劣悪になる場合が多い。可塑剤の添加によってこれらの欠点の一部を解決することはよく知られているが可塑剤の揮発逃散等の問題がある他に、機械的性質の

明細書

1. 発明の名称

塩化ビニル系樹脂組成物

2. 特許請求の範囲

(1) ポリ塩化ビニルもしくは80% (重量%以下同様) 以上の塩化ビニルを含む共重合体又はこれらとの混合物 99.9 ~ 80部 (重量部、以下同様) 、および

(2) 粘度 η_{sp}/c ($c = 0.109/100c$ g/100ml) 中、2.5にて測定、以下同様) が2.0以上であるポリメチルメタクリレート 2.0 ~ 6.0部を含むラテックスの存在下に粘度が1.0以下となるようビスステレン 8.0 ~ 80%とアクリル酸エチルもしくはメタクリル酸エチル 7.0 ~ 20%との单量体混合物 (以下、①成分といふ) 8.0 ~ 40部を重合させ、この生成共重合体に対して0.1 ~ 5%のアニオン性界面活性剤を添加して得られる0.5%以上が2.0 ~ 80.0μの粒子径を有する二段重合物 1.1部からなることを特徴とする良好な加工性を有する塩化ビニル系樹脂組成

低下をもたらす。また、硬質樹脂の用途分野においてはかかる解決すら認めない。

一方、長時間の成形中要らぬ光沢を付与したり、グル化速度をはやめたり、深絞り成形を可能にしたり、成形品の表面を平滑にしたり、あるいは金属面への粘着性を低下させることによって生産性を向上させたりする、いわゆる加工性の向上を目的として従来から塩化ビニル樹脂と相溶性を有する共重合体を加工助剤としてブレンドすることが検討されてきた。しかし、上述の要求を悉く満足する方法は未だかつて提案されていない。例えば、メチルメタクリレートとステレンとの共重合体をブレンドする方法(特公昭52-4140)は極く微かな滑融粘度の低下をもたらすに過ぎず、又成形品の表面を平滑にする効果もわずかである他金属面への粘着性の改善などは全く認められない。ステレンとアクリロニトリルとの共重合体をブレンドする方法(特公昭29-5246)は得られる組成物の熱安定性が悪く、グル化速度、深絞り等に与える効果は殆んど認められない他、滑性向

上の効果も全く認められない。

これらのものに較べると、メチルメタクリレートを主成分とする共重合体を用いた場合は(特公昭40-5811、同46-1866)グル化速度の促進効果が大きく、又、特に高濃度での引張伸度が増大するなど二次加工性改善が大きいが、一方では押出しフィルムの光沢の欠如、未グル化物(フィッショアイとも呼ばれる)の発生等の難点を有し最終製品の商品価値を低下する。

近年、シートあるいはフィルムの成形方法としてカレンダーリングがその主要性を増しつつあるが、上記メチルメタクリレート系重合体は本質的に金属面への粘着性が大きい為に、これらと配合してなる塩化ビニル系樹脂との混合組成物は、仕上げロール面に対する粘着性が増加し、そのためシートやフィルム表面に欠陥を生じるという欠点をも有している。更には、上記粘着性に加えてメチルメタクリレート系重合体は滑融粘度が高く、これら粘着性と滑融粘度の高さが原因となって成形時におけるトルク(混練抵抗)が著るしく

5

10

15

20

増大し、生産性を低下せしめると言う欠点が見出されている。これらの欠点を改善する目的で種々の滑剤の併用が検討されているが、塩化ビニル系樹脂組成物の物理的性質を保持するうえからその使用量には上限があるため満足すべき効果は期待できない。

さらに、メチルメタクリレート系重合体は、重合体のガラス転移温度(T_g)が高いため、乳化重合にて合成したエマルジョンを凝析して得られる粉体は、1μ以下の微小な粘度を有する粉体を多量に含み極めて作業性が悪く、生産工程上、種々の困難を伴なり。

上記欠点を補足するためには、懸濁重合によって重合すれば生成重合体の粒子が大きく(約100μ)、粉体取扱い上、有利であるが、これを塩化ビニル樹脂に配合しても、粒子の見掛けの凝集エホルギーが大なるために、塩化ビニル樹脂への分散性が悪く、所謂ブツが多発し、良好な成形物が得られない。

前記メチルメタクリレート系樹脂の優れた加工

性を保有しながら且つ、優れた滑性持続性をも併用するには、ポリメチルメタクリレートの形状を損傷することなく、更に滑性の優れる物質を何らかの方法で添加させ、好ましくは、ポリメチルメタクリレートの粒子の周囲に密に存在させてやれば良いと思われる。

以上の着想のもとに本発明者等は広範囲な検討をおこなった結果、まず、メチルメタクリレートを重合して還元粘度 η_{sp}/c ($c = 0.10\text{g}/100\text{ml}$ クロロホルム中、25°Cで測定)が2.0以上の重合体(A成分)を得、この重合体のラテックスにステレンとアクリル酸エチルもしくはメタクリル酸エチルとの混合物(B成分)を添加して、(B成分)の重合体の還元粘度 η_{sp}/c が1.0以下となるように重合し、更に0.1~5%のアニオン性界面活性剤を加えて得られる二段重合物を塩化ビニル系樹脂に配合することにより、ポリメチルメタクリレートの有する二次加工性を具備したまま、優れた滑性持続性を有し、しかも成形トルクの小さな塩化ビニル系樹脂組成物が得られることが判

5

10

15

20

明した。

本発明に係る塩化ビニル系樹脂組成物は、

(I) ポリ塩化ビニルおよび/または80%以上
の塩化ビニルを含む共重合体99.9~80部、か
および

(II) 遷元粘度9.8D/10が2.0以上であるポリメチ
ルメタクリレート(IV成分)20~60部を含
むラテックスの存在下に遷元粘度9.8D/10が10
以下となるようステレン8.0~80%とアクリ
ル酸エチルもしくはメタクリル酸エチル
7.0~20%との単量体混合物(IV成分)80
~40部を重合させ、この生成共重合体に対
して0.1~5%のアニオン性界面活性剤を加えて
得られる、95%以上が20~800μの粒子
径を有する二段重合物0.1~20部からなるこ
とを特徴とする。

この塩化ビニル系樹脂組成物は、透明性を維
持し、高温における伸度が大きいなどポリ塩化
ビニル樹脂よりも二次加工性に優れ、をかかつロ
ール面からの離型性などの滑性の長期持続性を保

れ、かつ、成形におけるトルク(偶発抵抗)が
小さいために高速成形が可能であるなどの特性を
有する。

(I)成分の塩化ビニル系樹脂は、ポリ塩化ビニル、
または80%以上の塩化ビニルと20%以下の他の
の共重合可能なモノエチレン系不饱和化合物から
なる共重合体であって、通常塩化ビニル系重合体
と呼ばれる重合体がこれに含まれる。これらは混
合物であってもよい。

次に(I)成分について詳しく説明する。

本発明の(I)成分の特徴の一つは、重合体の組成
にあり、他の一つは、アニオン性界面活性剤処理
により凝固粒子が肥大化された点にある。まず、
重合体の組成について説明する。

(IV)成分を構成する重合体は、塩化ビニル系樹脂
と相溶性が大であるポリメチルメタクリレート相
(IV)成分の存在下でステレンとアクリル酸エチ
ルもしくはメタクリル酸エチルとの単量体混
合物(IV)成分を重合せしめて得られ、分子量の
大なるポリメチルメタクリレートの鎖の周囲に、

低分子量の(IV)成分重合体が極めて均一に分散した
状態で存在する形態をとっている。かくして、優
れた滑性の持続性が得られるのである。

この思想は滑性、あるいは金属面からの離型性
などの新しい観点から塩化ビニル系樹脂の加工等
性を検討するうえに極めて有用であり、例えば(IV)
成分あるいは(IV)成分重合体をそれぞれ単独配合し
ても優れた滑性は得られないし又、(IV)成分重合体
の存在下で(IV)成分単量体の重合をあこなった場合、
即ち、本発明と全く逆の合成方法(逆二段重合)
をとった場合(この方法は最近、米国のロームア
ンドヘース社より提案された。フランス特許第
2,101,814および米国特許第710,4627

参照)はもともと滑性効果を内蔵している(IV)成分
の重合体の表面を粘着性が大きいポリメチルメタ
クリレート(IV)成分で覆ってしまう為に金属面
からの離型性あるいは滑性の長期持続性などの当
初の目的を十分に達成することはできない。また、
高温下での伸度、ゲル化速度等が非常に小さくな
り二次加工性に悪影響を及ぼす。これは、グラフ

ト活性からみて、上記の如き方法では、メチルメ
タクリレート(IV)成分の多くが(IV)成分重合体上
にグラフトすることが考えられ、従って(IV)成分と
(IV)成分重合体のそれぞれの特徴を相殺するであろ
うことからも理解できるところである。

本発明の思想に近い他の手段としては(IV)成分の
単量体、(IV)成分とをそれぞれ別個に重合後、ラテ
ックス状で混合して塩析する方法が考えられる。
この場合は、上記逆二段重合物よりも滑性に優る
が、本発明には及ばない。さらに、この方法は極
めて製造していくといいう難点がある。即ち(IV)成分
単量体と(IV)成分をそれぞれ別個に重合したのちに、
ラテックス状で混合するという手順が複雑である
ことに加え(IV)成分重合体の見掛け上のガラス転移溫
度が常温以下である為にラテックス混合物を塩析
しても、凝固粒子は粗大(1,000μ以上)とな
り、従って、これを乾燥機クラッシャー等を用い
粉碎する工程が必要となる。これらの比較は後記
実施例1(表1)に実証されるとおりである。

本発明の(IV)成分の合成において、(IV)成分の存在

下で(Ⅱ)成分分子重合すると、恐らく幾分膨潤した水溶性のポリメチルメタクリレートのエマルジョン粒子の表面に疏水性の(Ⅰ)成分が侵入して重合を開始し、結果として内側に(Ⅰ)成分、外側に(Ⅱ)成分という配置を有する極めて理想的な分散状態が実現するものと考えられ、(Ⅰ)成分と(Ⅱ)成分とのそれぞれの相溶効果によって優れた加工特性を発揮すると解釈される。グラット活性的には、(Ⅰ)成分が(Ⅱ)成分上にグラットする確率は極めて低いが、(Ⅰ)成分の存在下で(Ⅱ)成分を重合することによって上記の如き理想的な分散状態が得られるのであろう。

次に各成分の説明をおこなうと、メチルメタクリレート成分(Ⅰ)成分)は(Ⅰ)、(Ⅱ)両成分の合計量100部に対して20~60部が適当であり、好ましくは40~50部である。60部を超えると、ポリメチルメタクリレートの特徴が強くなりすぎて本来の目的の滑性が損われる。20部未満では、滑性以外の二次加工性が全く損われる他に滑性の持続性も悪くなる。

(Ⅰ)成分の分子量が大であることは一つの特徴で

あり、還元粘度 η_{sp}/c が2.0以上であることが、優れた二次加工性ならびに滑性持続性を発揮する為に必要である。 η_{sp}/c が2.0未満では、ポリメチルメタクリレート本来の加工特性に及ぼす効果が認められない他に、低分子量の(Ⅰ)成分重量体との相溶効果も小さく、滑性持続性も低い。

両成分は(Ⅰ)、(Ⅱ)両成分の合計量100部に対し40~80部、好ましくは50~60部である。既に述べたように40部未満では滑性が損われ、80部を超えると二次加工性および滑性が失われる。

両成分重合体の特徴は、分子量が極めて低いことであり、両成分重合体単独の還元粘度 η_{sp}/c を1.0以下にすることが優れた滑性を得る為に必要である。好ましくは、 η_{sp}/c が0.8~0.9である。 η_{sp}/c が1.0を超えると、(Ⅱ)成分重合体の特徴である滑剤的役割が失われ、最終的に二段重合物は優れた滑性を示さない。

両成分を構成するステレンは80~80%好ましくは50~70%、他方のアクリル酸エステル

もしくは、メタクリル酸エステルは70~20%好ましくは50~80%である。ステレン含量が(Ⅱ)成分中80%を超えると滑性が低下する他最終生成物の透明性が損われる。一方、ステレン含量が20%未満、即ち、アクリル酸エステルもしくは、メタクリル酸エステル含量が80%を超えると、最終生成物のゲル化挙動が極端に遅くなってしまう為に、金属面からの離型性、押出量などが小さくなり、滑性が損なわれる結果、良い加工特性を示さない。

アクリル酸エステルもしくは、メタクリル酸エステルとしては、例えばメチルアクリレート、エチルアクリレート、ローブチルアクリレート、イソブチルアクリレート、2-エキシルアクリレート、クロロエチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、ローブチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、クロロエチルメタクリレート等が挙げられ、特にガラス転移点の低い重量体、例えば、ローブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、エチルアクリレ

ート等は効果が顕著である。これらは、それぞれ単独あるいは二種以上同時に使用できる。

(Ⅱ)成分の結合様式は、重量体を混合した状態で添加し重合して得られる構造、即ち、ステレン成分と(メタ)アクリル酸エステル成分が共重合の形をとらせることが必要であり、ステレンにアクリル酸エステルもしくは、メタクリル酸エステルをグラットさせたり、又は、その逆の結合様式をとらせてはならない。生成物のなかに、例えば、ステレン等の結合がブロッキ状に存在すると最終生成物を塩化ビニル系樹脂に混合した組成物は透明性を失うこととなる。

二段重合物(Ⅱ)は乳化重合法に従って調製する。乳化剤としては通常知られるものが使用でき、また、重合開始剤としては、水溶性、油溶性およびレドックス系のものが用いられる。重合体の還元粘度 η_{sp}/c は一般に行われているように遮蔽移動剤、重合温度等を適宜選定することにより任意かつ容易に調節できる。

次に二段重合体の表面粒子のアニオン性界面活

5

10

15

5

10

15

20

性剤による肥大化処理についてのべる。

上に述べた如く、ポリマー組成を定めることによって、二次加工性、滑性持続性をはじめ、種々の優れた特性が得られる。しかしすでに述べたようにメタルメタクリレート系重合体は、それ自体のガラス転移点が高いために、凝固条件の適正巾が狭く、凝固粒子が極めて小で、作業性が著るしく悪い他二次加工性の向上につながる溶融粘度の高さが、反面、成形加工時の押出しトルクの増大に結びつく為に、高速成形などには、不適であると言う一次加工性上の大きな問題点がある。

アニオン性界面活性剤による処理はこれらの問題点を解決するものである。即ち、二段重合体に対し0.1～5.0%のアニオン性界面活性剤を加え、凝析固化させることによって、凝固粒子の肥大化反応を生じさせ、95%以上が20～800μの粒度分布を有するような重合体を合成することによって、上記作業性の問題は勿論のこと、更に滑性持続性が良好になる他、押出しトルクの増大といふ一次加工上の問題点も解決する。

塩、フェニルポリエトキシアルキルサルフェート塩、ジアルキルスルホコハク酸ナトリウム、リン酸アルキルエステル塩及びナフタレンスルホン酸ナトリウムとホルムアルデヒドとの組合物などが挙げられる。これらは2種以上を同時に使用してもよい。

添加量は、エマルジョン中の重合体に対して、0.1～5.0%である。0.1%未満では所望の肥大化が達成されず、またトルクも増大する。5%を超えると、塩化ビニル樹脂に配合した組成物の透明性が低下する。

上記アニオン性界面活性剤は水溶液の形態で重合体ラテックス中に添加し、酸を含む凝固液中で凝析、固化させるが、重合体ラテックスの凝析後、アニオン性界面活性剤を加え、つづいて凝固固化反応を進行させても、本発明の意図する肥大化反応は容易に進行する。

凝固剤は、使用するアニオン性界面活性剤の種類によって使いわけられるが、一般に酸单独もしくは、酸、塩併用系が望ましい。

上記現象についての理論的解明は完全ではないが、次の如く推定される。すなわち、アニオン性界面活性剤が、エマルジョン粒子の表面に吸着され、酸を含む凝固液との接触による凝固過程で、粒子間の衝突が繰返される間に表面の界面活性剤は容易に中和され、粒子間の凝集反応が進行してゆくのであろう。かくして、1μ以下の微小粉は容易に20μ以上の肥大化粒子になる。

又、上記粒子の表面に残存する中和されたアニオン性界面活性剤は、塩化ビニル系樹脂に配合された場合、一種の滑剤としての働きを持つため、滑性に優れる二段重合物自身の作用と相俟って成形時のトルク増大が抑制され、しいては優れた二次加工性を有しながら、一次加工性にも優れる重合体組成物となる。

上記アニオン性界面活性剤としては、それぞれの目的に応じて通常知られている全てのものが使用でき、例えば、脂肪酸ナトリウム、脂肪酸カリウム、アルキルスルホン酸ナトリウム、アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ロジン酸ソーダ

添加剤としては、上記アニオン性界面活性剤のほかにカチオン性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤等を用いることが不可能ではないが、それぞれその効果は著るしく小さい。また、例えば、ジオクタルファテート(以下DOP)はこれを多量に用いるならば、粒子の肥大化が生じるが、生成粒子を塩化ビニル樹脂に配合すると無数のツツを発生するので好ましくない。

上記処理後の重合体は、乾燥中に、二次凝集によって見掛け上、800μ以上の粗粒子ができることがあるが、これは例えば、ヘンシエルミキサーなどで容易に粉碎され、かくして95%以上が20～800μの粒度を有する共重合体が得られるのである。

かかる二段重合物(即成分)の塩化ビニル系樹脂に対する配合割合は、得られる組成物100部に基づき0.1～2.0部である。0.1部未満では配合による効果が殆ど出現せず、逆に2.0部を超えると塩化ビニル系重合体本来の物性がいかされない。

以上述べた如く、本発明で規定する各要件を全て満足するように合成された二段重合物を用いて初めて得られた加工特性、滑性を有する塩化ビニル系樹脂組成物が得られるのである。

二段重合物(I)と塩化ビニル系樹脂(I)との混合は、一般に常用される方法に従って行うことができる。得られた塩化ビニル系樹脂組成物は、安定剤、滑剤、耐衝撃強化剤、可塑剤、着色剤、充填剤、発泡剤等を加え、もしくは加えずに成形に使用できる。

以下、実施例について本発明をさらに詳細に説明する。実施例中「多」および「少」はそれぞれ重量%および重量部を意味する。

実施例 1

搅拌機および逆流冷却器つき反応容器に蒸留水 250 部、ジオクチルスルフォ琥珀酸エステルソーダ塩 1.5 部、過硫酸アンモニウム 0.2 部、メチルメタクリレート 5.0 部、およびローオクチルメルカバタン 0.015 部とを仕込み、容器内を窒素にして置換した後、搅拌下、反応容器を 6.5 ℃に昇

ンモニウム 0.2 部、ステレン 6.0 部、ローブテルアクリレート 4.0 部およびローオクチルメルカバタン 3.0 部とを重合して一段重合物（比較例 4）を得た。

比較例のラテックス 5.0 部と比較例 4 のラテックス 5.0 部とをラテックス状で混合したのも塩析し比較例 1 を得た。

同様な反応容器内に蒸留水 250 部、ジオクチルスルフォ琥珀酸エステルソーダ塩 1.5 部、過硫酸アンモニウム 0.2 部、ステレン 8.0 部、ローブテルアクリレート 2.0 部およびローオクチルメルカバタン 1.5 部を仕込み 6.5 ℃にて 8 時間重合後、5.0 部のメチルメタクリレートと 0.015 部のローオクチルメルカバタンの混合物を 1 時間にわたって添加し、添加終了後、更に 8 時間重合を継続し、反応を完結させ、比較例を得た。

又、蒸留水 250 部、ジオクチルスルフォ琥珀酸エステルソーダ塩 1.5 部、過硫酸アンモニウム 0.2 部、メチルメタクリレート 5.0 部、ステレン 8.0 部、ローブテルアクリレート 2.0 部およびロ

特開 昭50-123764 (6)
加し、8 時間加熱搅拌した。続いて、ステレン 80 部、ローブテルアクリレート 2.0 部およびローオクチルメルカバタン 1.5 部の混合物を 1 時間にわたって添加し、添加終了後、更に 5 時間搅拌搅拌して重合を終了した。このラテックスを冷却後エマルジョン中の重合体に対して 8 % のオレイン酸カリウムを添加し、塩化アルミニウムにて塩析し、伊過、水洗、乾燥して試料 1 を得た。

試料 1 の粒度分布を測定したところ、
150 μ = 16.9 %, 150 ~ 100 μ = 29.8 % 10
100 ~ 68 μ = 45.5 %, 68 ~ 20 μ = 16.1 %, 20 μ 以下 = 0.2 % であった。

同様な反応条件下にて、蒸留水 250 部、ジオクチルスルフォ琥珀酸エステルソーダ塩 1.5 部、過硫酸アンモニウム 0.2 部、メチルメタクリレート 1.0 部およびローオクチルメルカバタン 0.015 部とを仕込み 6.5 ℃にて 8 時間重合して、一段重合物（比較例 8 ）を得た。

同様にして、蒸留水 250 部、ジオクチルスルフォ琥珀酸エステルソーダ塩 1.5 部、過硫酸ア

ノオクチルメルカバタン 1.0 部とを仕込み 6.5 ℃にて 8 時間重合して比較例 5 を合成した。

又、試料 1 と全く同一組成で、オレイン酸カリウムを添加しない場合を比較例 6 とした。

この場合の粒度分布は、150 ~ 100 μ = 11.4 %, 150 ~ 100 μ = 15.5 %, 100 ~ 68 μ = 45.9 %, 68 ~ 20 μ = 24.3 %, 20 μ 以下 = 8.2 % であった。

上記各試料の 8 部をポリ塩化ビニル（平均粒度 7.16 ）100 部、ジブテル酸マレート 2.0 部、エボキシ系可塑剤 1.8 部、滑剤 0.4 部とヘンシェルミキサーにて混合し、内温 1.20 ℃にてブレンダーを終了し、生成物の加工特性を試験した。測定結果を表 1 に示す。

表 1 から明らかなように、(A) 成分あるいは(B) 成分のそれぞれを単独でブレンドした場合（比較例 8, 4 ）あるいは全成分を共重合体にしてしまった場合（比較例 5 ）各は滑性への効果は全く認められない。

逆二段重合法（比較例 2 ）ならびにラテックス

状での混合物(比較例1)の滑性は上記の比較例よりは大であるが、ロール練り時間と共に滑性が低下し滑性の持続性がない他、押出量も小さく、且つ高圧下における伸びおよびゲル化速度が低く二次加工性に劣る。

オレイン酸カリウムを添加しない場合(比較例6)はトルクが大である。

以下余白

表 1 薄合物の合併方法の影響

薄合物の組成及び各成分の浓度 (%)	ローラー滑性 ※6	押出量 g/吐出 量×7 (g/分)	高圧引 張速度 ※8 (g) Max (g)	最大トル ク※10 Max (kg)	加 工 性							
					ローラー滑性 ※6			押出量 g/吐出 量×7 (g/分)			高圧引 張速度 ※8 (g) Max (g)	
					※1、 ※2 MMA 7sp/c	SAKS 5 / 7sp/c Buna 5	5 10 15 20	6 10 15 20	4.2 4.2 4.2 4.2	832 832 832 832	210 210 210 210	18 18 18 18
比較例 a	60 30 → 80/20	0.6 4.2 4.2 4.2	34 831 831 831	181 181 181 181	18 18 18 18	1	1	1	1	1	1	1
比較例 1	50 30 +	80/20 0.6 4.0	38 40 38	179 179 179	20 20 20	—	—	—	—	—	—	—
比較例 2	50 30 ↑	80/20 0.6 4.0	35 35 35	278 278 278	20 20 20	—	—	—	—	—	—	—
比較例 3	100 30 ↑	0 — —	30 30 30	25 25 25	280 280 280	0.6 0.6 0.6	5.5 5.5 5.5	4.8 4.8 4.8	4.6 4.6 4.6	4.6 4.6 4.6	4.6 4.6 4.6	4.6 4.6 4.6
比較例 4	0 — —	60/40 0.6 4.0	31 30 30	26 26 26	166 166 166	— <td>—<td>—</td><td>—<td>—<td>—</td><td>—</td></td></td></td>	— <td>—</td> <td>—<td>—<td>—</td><td>—</td></td></td>	—	— <td>—<td>—</td><td>—</td></td>	— <td>—</td> <td>—</td>	—	—
比較例 5	— — —	— — —	30 30 30	27 27 27	219 219 219	180 180 180	2.5 2.5 2.5	— <td>—<td>—</td><td>—</td></td>	— <td>—</td> <td>—</td>	—	—	
比較例 6	— — —	— — —	40 40 40	502 502 502	210 210 210	12 12 12	4.6 4.6 4.6	— <td>—<td>—</td><td>—</td></td>	— <td>—</td> <td>—</td>	—	—	

符号の説明

- ←: (A)成分単量体の重合後(B)成分を添加して重合
- +: (A)成分と(B)成分重合体とをラテックス状で混合
- : (B)成分の重合後、(A)成分単量体を添加して重合
- *1 メチルメタクリレート
- *2 メチルメタクリレートの 7sp/c
= 0.10g/100ml クロホルム、
25℃で測定
- *3 ステレン
- *4 ローブチルアクリレート
- *5 ステレンとローブチルアクリレートとの共重合体としての 7sp/c、あらかじめ作成した遮蔽移動剤の量と 7sp/c との検量線より算出
- *6 6インチロールを用い、ロール間練り温度(2本ロール) 200℃および 195℃、ロール間隔 2mm にて試料 200g

を混練リレー一定時間経過後ロール表面からの剝離性を比較した。評価は 5 点法としるが剝離性最高、1 を剝離性最小としてある。即ち数値が 5 に近い程、滑性が大になることを示す。

- *7 2.5φ押出機を用いて一定の押出条件(回転数 4.0 rpm, C₁=120, C₂=160, C₃=180, C₄=190℃)にて厚さ 0.2mm の T-ダイシートを成形しその吐出量を測定した。
- *8 上記 T-ダイシートを 185℃にて加压プレスして厚さ 1mm のプレス板を作成後ダンペル試片として、150℃にて開温したテンション引張試験機を用いて破断伸びを測定、引張速度 5.0mm/min。
- *9 ブラベンダー・プラスチコーメーターを用いて測定した時の最大トルクに到るまでの時間を示し、値の小さい程ゲル化が速い。

(温度190°C, 回転数80 rpm
充填量60%, 予熱5分)

*10 *9と同一条件で測定したときの
最大トルク。

トルクの小なる縮押出し抵抗が小
さい。

実験例 2

実験例1で合成した試料aと全く同様な手順で、
ローオクチルメルカブタン量のみを変えて、各試
料を合成した。

即ち、(A)成分は試料aのそれと同様であるが、
(B)成分は50部のメタルメタクリレートと0.05
部のローオクチルメルカブタンを用いて、 η_{sp}/c が
5.0となるように合成した試料(b)を合成した。同
様に、(A)成分は0.025部のローオクチルメルカ
ブタンを用いて、 η_{sp}/c が2.0となるように試料
(c)を合成した。全く同様にして、0.05部のn-
オクチルメルカブタンを用いて、 η_{sp}/c が1.0とな
るように重合した(A)成分を有する比較例7および
0.25部のローオクチルメルカブタンを用いて

(A)成分の η_{sp}/c が2.0未満になるとロール滑
性、吐出量などの滑性が低下する(比較例7, 8)。
一方、(B)成分重合体の η_{sp}/c が1.0以上になると、
ロール滑性、吐出量などの低下が著しい(比
較例9, 10)。本発明例の範囲ではロール滑
性、吐出量共に優れしており、最大トルクも小さく、
かつ、高強引張伸度などの特性も具備している。

以下余白

表2 各成分の η_{sp}/c の影響

二段重合物の組成物及び各成分の組成 (A)成分 MMA η_{sp}/c	加工特性					高強引張 伸度 (kg/cm ²)	最大トル ク (kg-mm)
	吐出量 (g/分)	ロール滑性 (kg)	伸度 (kg)	引張強度 (kg)	引張強度 (kg)		
実例 b c d	50 30 20	80/20 80/20 80/20	0.6 0.6 0.6	4.2 4.2 4.2	4.2 4.2 4.2	614 602 498	216 210 206
	50 30 20	80/20 80/20 80/20	0.6 0.6 0.6	4.2 4.2 4.2	4.2 4.2 4.2	502 358 304	38 38 38
	50 30 20	80/20 80/20 80/20	0.6 0.6 0.6	4.2 4.2 4.2	4.2 4.2 4.2	498 498 498	38 38 38
比較例 7 8	50 50	80/20 80/20	0.6 0.6	3.9 3.5	3.8 3.8	852 804	188 176
	50 50	80/20 80/20	0.6 0.6	4.2 4.2	4.2 4.2	528 528	211 211
実例 d e f	50 30 20	80/20 80/20 80/20	0.4 0.4 0.4	4.2 4.2 4.2	4.2 4.2 4.2	528 528 528	39 38 38
	50 30 20	80/20 80/20 80/20	0.4 0.4 0.4	4.2 4.2 4.2	4.2 4.2 4.2	528 528 528	39 38 38
比較例 9 10	50 50	80/20 80/20	0.4 0.4	3.5 3.5	3.8 3.8	824 824	202 202
	50 50	80/20 80/20	0.4 0.4	2.5 2.5	3.8 3.8	298 298	207 207

完施例 8

実施例1、試料Aの合成におけると同様な反応条件にて、(A)成分と(B)成分の含量を変えて各試料を合成した。(B)成分のステレンとローブタルアクリレートとの比は全て60対40(重量比)に一定とし又、ローオクチルメルカバタンは、メチルメタクリレートに対して0.08%ステレンとローブタルアクリレートとの混合物に対しては3.0%として、(A)成分および(B)成分重合体のりppcを一定にした。

即ち、最終生成物において 6.0 部のメチルメタクリレートと 2.4 部のステレンおよび 1.6 部のヨーブチルアクリレートとからなる試料 a、4.5 部のメチルメタクリレートと 8.8 部のステレンおよび 2.2 部のヨーブチルアクリレートとからなる試料 b、8.0 部のメチルメタクリレートと 4.2 部のステレンおよび 2.8 部のヨーブチルアクリレートとからなる試料 c、2.0 部のメチルメタクリレートと 4.8 部のステレンおよび 8.2 部のヨーブチルアクリレートとからなる試料 d をそれぞれ合成した。

MMA 成分量の影響 8 次

二段重合物の組成割合及び各部分の 構成		加 工 特 性									
(A)部分		B部分		ローラー荷重 200°C 60 kg/cm ²		押出速度 吐出量 (g/分)		ゲル化率性 Tran x 率 (kg/cm ²)		最大トルク	
	MMA 95% /c	St /BuA 7% /c	St /BuA 7% /c	6	10	15	20	(g/分)	Tran x 率	(kg/cm ²)	最大トルク
比較例	11	80	30	12.8	0.6	3.8	3.2	3.1	3.0	80.2	0.8
	12	70	30	18.12	0.6	3.6	3.5	3.4	3.4	40.1	0.9
発明例	1	60	30	24.16	0.6	3.9	3.9	3.9	3.9	49.6	1.0
	2	45	30	35.22	0.6	4.2	4.2	4.2	4.2	52.9	1.2
h	3	80	30	42.38	0.6	4.2	4.2	4.2	4.2	51.2	1.4
	4	90	30	48.78	0.6	4.0	4.0	4.0	4.0	46.8	1.8
比較例	5	10	30	54.86	0.6	3.6	3.5	3.5	3.5	29.5	4.5
	6	10	30	54.86	0.6	3.6	3.5	3.5	3.5	29.5	4.5

特開 昭50-123764(9)

更に、80部のメタルメタクリレートと12部のステレンおよび8部のローブタルアクリレートとからなる比較例1-1を、70部のメタルメタクリレートと18部のステレンおよび12部のローブタルアクリレートとからなる比較例1-2を、又、10部のメタルメタクリレートと54部のステレンおよび8-6部のローブタルアクリレートとからなる比較例1-3をそれぞれ合成了。

上記の各試料は、多くのステアリン酸ソーダを用いて糊固したが、粒度分布は試料Ⅲとほぼ同一であった。

上記の試料の各 8 部を実施例 1 と同様な操作にて塩化ビニル樹脂に配合し、その加工性を測定した結果を表 8 に示す。

(4) 成分のメチルメタクリレート含量が、60%より大であるとロール滑性、吐出量共に極端に低下していく(比較例11, 12)。

又、(A)成分含量が20%未満になるとロール滑性、吐出量が共に低下する他に、グル化速度が著しく低下する(比較例18)。

实施例 4

実験例1、試料とと同じ手順に従って、 η_{sp}/c が 3.0 であるメチルメタクリレート重合体(40成分)を 5.0 部合成し、続いて 1.5 部のローオクチルメチルカブタンと 4.0 部のステレンをより 1.0 部のローブナルアクリレートと同じ手順で添加重合して試料1を得た。同様にして例成分がステレン 2.0 部とローブナルアクリレート 8.0 部とからなる試料2を、ステレン 4.5 部とローブナルアクリレート 5 部とからなる比較例1-3を、更に、ステレン 5 部とローブナルアクリレート 4.5 部とからなる比較例1-4をそれぞれ合成した。アニオニ性界面活性剤としては、2% (重合体に対して) のポリオキシエチレンアルキルエーテルフォスファートを用いた。

上記試料の各部を実施例1で示した操作と同様に塩化ビニル樹脂に配合し、加工特性を測定した。結果を表4に示す。

⑤成分のステレン含量が80%を超えるとロール滑性、吐出量共に低下する他に、透明性を損う

ようになる（比較例1'4'）。

④成分のステレン含量が極端に低いと滑性が低下する以外に、ガル化速度が著しく低下する（比較例1'5'）。

以下余白

特開 昭50-123764(10)

表 4 内成分の重合化の影響

内成分 MMA 7 sp/c 90	St/MA 7 sp/c 90	内成分の組成割合及び各部分 組成			加 工 性 能			メタクリレート 最大トルク N.m	メタクリレート 最大トルク N.m	メタクリレート 最大トルク N.m			
		内成分 MMA 7 sp/c 90			ロール滑性 吐出量 g								
		5/10	15	20	吐出量 (PVC) g	耐性 T _{max} h	耐性 T _{max} h						
比較例 14	50	30	46/5	06	35	38	32	348	69	—			
実例 1	50	30	40/10	05	40	40	40	501	11	38			
実例 2	50	30	30/20	06	42	42	42	502	12	38			
実例 3	50	30	20/30	06	40	40	40	500	18	38			
比較例 15	60	30	5/45	06	36	35	35	629	43	—			

*11 吐出量の測定に用いたT-ダイシートを1.8 mmにて加圧プレスして厚さ2 mmのプレス板を作成し、JISK-6714に準じて強度を測定した。強度が小さい程透明性に従っている。

実施例 5

実施例1で用いた反応容器を用いて試料3と同様を合成手順にて7 sp/cが2.0のポリメチルメタクリレート(MA成分)4.5部を調製した。既にステレン8.8部と2-エチルヘキシルアクリレート2.2部とローオクタノルカルブタン8部とから7 sp/cが0.4の内成分重合体を有する試料1を合成した。同様にして、内成分がステレン8.8部とエチルアクリレート2.2部とからなる試料4をステレン8.8部とメチルアクリレート8.8部とからなる試料5を、ステレン8.8部とブチルメタクリレート2.2部とからなる試料6を、ステレン8.8部と2-エチルヘキシルメタクリレート2.2部とからなる試料7を、更にステレン8.8部とメチル

メタクリレート2.2部とからなる試料8をそれぞれ合成した。アニオン性界面活性剤としては、8 mol(重合体に対して)のステアリン酸ソーダを用いた。

上記試料の各8部を用いて実施例1で示したような操作で塩化ビニル樹脂の加工性を測定した。結果を表5に示す。各試料はいずれもロール滑性、吐出量、最大トルク共に良好な結果を与えた。

以下余白

10

15

20

表-6 石ケン添加量の影響

表-5

二重重合物の組成(%)			硬度分母(%)			硬度分母(%)			硬度分母(%)				
(A) 成分	(B) 成分	ステアリン酸ソーダ (pH)	500~150~100~63~20~20以下 (pH)										
MMA 50%													
比 較 例	16	45	5.0	33.22	0.3	0	6.9	16.7	15.9	24.3	35.2	6.6	45
	17	45	5.0	33.22	0.3	0.05	13.1	20.2	23.4	23.5	14.5	6.5	44
本実例	17	45	5.0	33.22	0.3	0.1	17.2	26.8	34.3	20.0	1.7	8.9	40
	18	45	5.0	33.22	0.3	2	16.2	31.9	30.5	21.3	0.1	8.9	34
比 較 例	18	45	5.0	33.22	0.3	5	28.1	29.0	28.4	18.5	0.1	10.3	33
本実例	18	45	5.0	33.22	0.3	6	24.6	28.3	28.5	18.5	0.1	18.9	32

二重重合物の組成(%)			加工特性		
(A) 成分	(B) 成分	ステアリン酸ソーダ (pH)	①	②	③
MMA 50%					
比 較 例	16	45	20	88	23
	17	45	20	88	22
本実例	17	45	20	88	22
	18	45	20	88	22
比 較 例	18	45	20	88	22
本実例	18	45	20	88	22

特開昭50-123764(11)

*13 2-エチルヘキシルアクリレート

*18 エチルアクリレート

*14 メチルアクリレート

*15 プチルアクリレート

*16 2-エチルヘキシルメタクリレート

5

実施例 6

実施例1の試料aと同様な合成手順にて、ポリメチルメタクリレート45部を合成後(A)成分)、ステレン8部とブチルアクリレート22部との混合物(45部)を添加し重合し、更に、埋々の量のステアリン酸ソーダを加えて、硬膜、軟化アルミニウムにて凝固し、試料a, b, cおよび、比較例16, 17, 18を合成した。

ステアリン酸ソーダが0.1未満(比較例16, 17)の場合は20μ以下の優秀が多く、又最大トルクの値が大である。ステアリン酸ソーダが5%をこえる(比較例18)と強度が大となり透明性が低下する。

10

15

20

実施例 7

ポリ塩化ビニル(平均重合度715)90部、MBS樹脂(メチルメタクリレート、ブタジエン、ステレン共重合樹脂: メタブレン-200、三葉レイヨンK.K.製)10部、およびオクチルジメルカブチド系安定剤1.5部、エポキシ系安定剤1.5部、ブチルステアレート1.0部、脂肪膜のポリグリコールエステル0.5惑を試料aを1部混合し、40回のプローブ成形機を用いてプローブ成形性のテストをおこなったところ同一の成形条件下で、試料aを含まない場合の1時間の生産量が16.6kgであり、約1時間後に水桶の表面が肌荒れしたのに対して、試料aを含む場合の生産量は285kgであり、しかも、8時間連続してもプローブトルの表面は美観を光沢があり、スクリュー回転数を高くしても、トルクの増大はみられなかつた。成形後プローブトルに氷水を入れ2時間氷水浴につけたのち2mmの高さから落下してその破損率を求めたところ、試料aを含まぬ時もいずれも8%であった。

5

10

15

20

実施例 8

酢酸ビニル含量 1.0 % の塩化ビニル系共重合体
(平均重合度 800) 100 部、ジブチル錫マレート 2.2 部、ブチルステアレート 1.0 部、ステアリン酸 0.5 部、と共に試料 A を 8 部混合し実施例 1 と同様にしてロール滑性を求めたところ 20 分後にても滑性は 4.0 を示し良好であった。

特許出願人

三愛レイヨン株式会社

特許出願代理人

弁理士 青木 明

弁理士 西館 和之

弁理士 内田 幸男

弁理士 山口 駿之

6.添附書類の目録

(1) 願書副本	1 通
(2) 明細書	1 通
(3) 図面	3 通
(4) 委任状	1 通

7.前記以外の発明者、特許出願人または代理人

(1) 発明者
住所 広島県美祢市祇川3丁目2-6
電話アパート五-1-24

氏名 篠田 二夫
住所 広島県美祢市祇川3丁目2-4
電話アパート405号

氏名 長谷川 俊
住所 広島県美祢市祇川3丁目1-2-401
電話アパート

氏名 篠田 正弘

(2) 特許出願人

なし

(3) 代理人

住所 東京都港区芝平町13番地静光虎ノ門ビル

電話 504-0721

氏名 弁理士(7210) 西館 和之

住所 同一所

氏名 弁理士(7079) 内田 幸男

印鑑

住所 同一所

氏名 弁理士(7107) 山口 駿之

印鑑

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.